

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-062808

(43)Date of publication of application : 29.05.1981

(51)Int.Cl.

C08F112/36  
C08F 4/00

(21)Application number : 54-138717

(71)Applicant : HIGASHIMURA TOSHINOBU

(22)Date of filing : 29.10.1979

(72)Inventor : HIGASHIMURA TOSHINOBU  
HASEGAWA HIROSHI

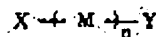
## (54) POLYDIVINYLBENZENE AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

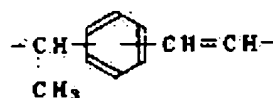
PURPOSE: To polymerization of divinylbenzene in the presence of a specific anionic catalyst gives a novel type chain polyvinylbenzene soluble in organic solvent.

CONSTITUTION: p- and/or m-Divinylbenzene is mixed with a nonpolar solvent such as benzene, preferably in an amount less than 20vol% and 0.05W100 millimol, per mol of divinylbenzene, of an anionic catalyst such as fluorosulfuric acid is added thereto. Then, it is made to react, preferably at 30W80° C to produce the objective chain polydivinylbenzene of formula I (M is formula II; X, Y are formula III; hydrocarbly residue between benzene rings in the main chain is formula IV).

USE: The resultant polydivinylbenzene is soluble in solvents and used as a reactive plasticizer or a lubricant by hydrogenating the low polymer.



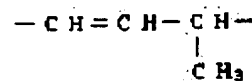
I



II



III



IV

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 112/36  
4/00

識別記号

庁内整理番号  
 7919-4 J  
 7446-4 J

④公開 昭和56年(1981)5月29日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

#### ⑤4 ポリジビニルベンゼンおよびその製造方法

⑫発 明 者 長谷川洋  
大阪市都島区中野町3丁目1-  
22

②特 願 昭54-138717

出 願 昭54(1979)10月29日

⑦①出願人 東村敏延

⑦発明者 東村敏延

京都市左京区北白川伊織町35

京都市左京区北白川伊織町35

⑦代理人 弁理士 前島肇

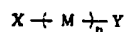
明 趙 鼎

# 1. 発明の名称

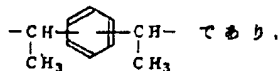
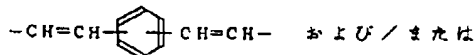
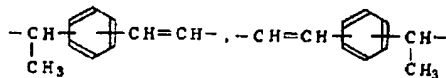
ポリジピニルペンセンおよびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

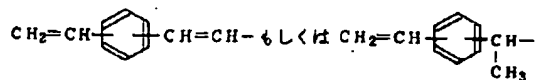
(1) 一般式：



で示され、かつ式中、 $M$ は

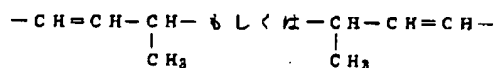


$X$  および  $Y$  は、同一であることもある末端基であ  
って、

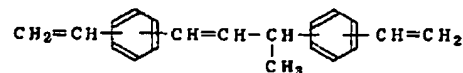


であり、かつ主鎖中のベンゼン環には含まれた

炭化水素殘基は、



で示され、更に、 $n$  は 0 もしくは 1 以上の整数であり、 $n$  が 0 の場合には、式

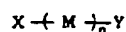


で示される、鎖状ポリジビニルペンセン。

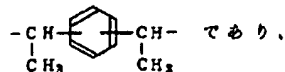
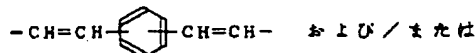
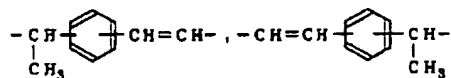
(2) 前記ポリジビニルベンゼンの末端二重結合以外の二重結合が主としてトランス結合である、特許請求の範囲第1項に記載のポリジビニルベンゼン。

(3) 前記 M、X および Y は、p-ベンゼン誘導体および／または m-ベンゼン誘導体からなる基である、特許請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載のポリシビルベンゼン。

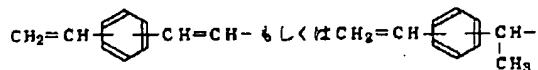
(4) スルホネートアニオンもしくは過塩素酸アニオンの存在下に、 $-20^{\circ}\text{C}$  から  $+150^{\circ}\text{C}$  において、ジビニルベンゼンを重合させることを特徴とする、下記一般式：



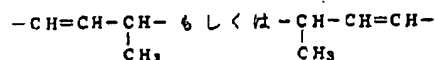
で示され、かつ式中、Mは



XおよびYは、同一であることもある末端基であって、

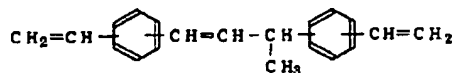


であり、かつ主鎖中のベンゼン核には含まれた炭化水素残基は、



で示され、更に、nは0もしくは1以上の整数であり、nが0の場合には、式

- 3 -



で示される、鎖状ポリジビニルベンゼンの製造方法。

(5) 前記ポリジビニルベンゼンの末端二重結合以外の二重結合が主としてトランス結合である、特許請求の範囲第4項に記載のポリジビニルベンゼンの製造方法。

(6) 前記ジビニルベンゼンが、p-ジビニルベンゼンおよび/またはm-ジビニルベンゼンである特許請求の範囲第4項または第5項に記載のポリジビニルベンゼンの製造方法。

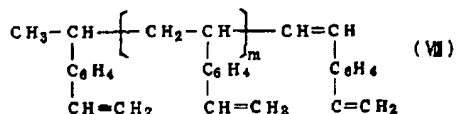
### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、ジビニルベンゼンの、有機溶媒に可溶な鎖状のポリマーもしくはオリゴマー、およびその製造方法に関するものである。

ジビニルベンゼンは、その分子中に2個のビニル基を有しているので、一般に重合により溶媒不溶性の橋かけ構造を持ったポリマーを生成することが知られている。従って、ジビニルベンゼンは

- 4 -

他のモノマーとの共重合における橋かけ剤として用いられており、それ自体のホモポリマーあるいはオリゴマーとして知られているものは、次の一般式(VI)で示される化合物およびその橋かけ構造物である。



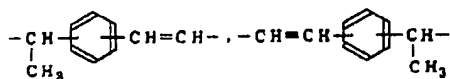
(式中mは1以上の整数)。

本発明者らは、スルホネートアニオンまたは過塩素酸アニオンの存在下にジビニルベンゼンを重合させることにより、ジビニルベンゼンの新規な鎖状ポリマーまたはオリゴマーが得られることを見出し本発明を完成させたものである。

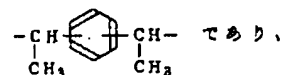
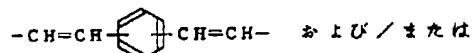
すなわち、本発明は下記の一般式(I)であらわされるポリジビニルベンゼンに関するものである。



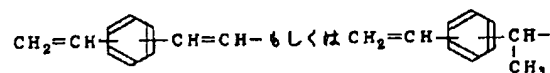
上記の一般式中、Mは



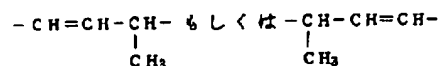
- 5 -



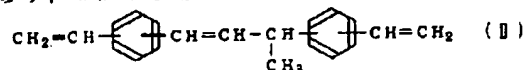
XおよびYは、同一であることもある末端基であって、



であり、かつ主鎖中のベンゼン核には含まれた炭化水素残基は、



で示され、更に、nは0もしくは1以上の整数であり、nが0の場合には、式



で示される。

更に本発明は、スルホネートアニオンもしくは過塩素酸アニオンの存在下に、温度-20°Cから

- 6 -

+150°Cの範囲内でジビニルベンゼンを重合させることを特徴とする前記式(1)であらわされるポリジビニルベンゼンの製造方法に関するものである。

本発明の製造方法について説明すると、原料のジビニルベンゼンとしては、p-およびm-ジビニルベンゼンのいずれを用いても良く、工業的には特にこれらの異性体の混合物が有利に使用できる。

また、本発明の方法に使用するスルホネートアニオンは、 $\text{RSO}_3^-$ なる構造式で表わされる。ここでRは、フッ素原子、塩素原子、脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基およびこれらの置換体である。前記脂肪族炭化水素残基の炭素数は1~3であり、芳香族炭化水素残基は単環もしくは二環で、炭素数が6~18のものがそれぞれ好ましい。置換体は、アルキル置換体、ハロゲン置換体等が好ましい。

スルホネートアニオンの代表的具体例はつぎのとおりである。すなわち、Rがフッ素原子の場合のフルオロ硫酸イオン、Rが塩素原子の場合のク

ロロ硫酸イオンがあり、Rが脂肪族炭化水素残基の場合はメタンスルホネートアニオン、エタンスルホネートアニオン、Rが芳香族炭化水素の場合には、ベンゼンスルホネートアニオン、Rが置換体の場合には、トリフルオロメタンスルホネートアニオンおよびパーフルオロエタンスルホネートアニオンなどがある。

これらのスルホネートアニオンを反応系に存在させて反応を進行させるには、酸( $\text{RSO}_3\text{H}$ )の形の化合物、あるいはこれらの誘導体である炭素数1~3のアルキル基( $\text{R}'$ )を有するエステル( $\text{RSO}_3\text{R}'$ )もしくは( $\text{RSO}_2$ )<sub>2</sub>Oで表わされる酸無水物の形の化合物を反応系に添加する。

スルホネートアニオン( $\text{RSO}_3^-$ )を生成させる酸の代表的具体例は、フルオロ硫酸、クロロ硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸およびパーフルオロエタンスルホン酸等である。また、エステルはこれらの酸のアルキルエステルであって、メチルエステルおよびエチルエステル等が代表的なものである。これらの酸の酸無水物は、ピロクロロ硫

- 7 -

酸、ベンゼンスルホン酸無水物およびメタンスルホン酸無水物等が代表的なものである。もちろん酸の誘導体であるエステルおよび無水物は上記具体例の化合物のみに限定されるものではない。

本発明の製造方法においては、また、過塩素酸アニオン( $\text{ClO}_4^-$ )の存在下で、前記式(1)で示される、ジビニルベンゼンの鎖状ポリマーもしくはオリゴマーを合成することができる。この場合、過塩素酸アニオンを生ずるいかなる化合物をも使用することができるが、代表的なものは次のような化合物である。すなわち、過塩素酸( $\text{HClO}_4$ )、過塩素酸アセチル( $\text{CH}_3\text{COClO}_4$ )、過塩素酸ブチリル( $\text{C}_3\text{H}_7\text{COClO}_4$ )、ベンゾイルパークロレイト( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COClO}_4$ )等；過塩素酸のオキソニウム塩、たとえば、ジオキソレニウムパークロレイト；過塩素酸のトリフェニルメチル塩、すなわち、トリフェニルメチルパークロレイト( $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$ )；および過塩素酸のトロピリウム塩のトロピリウムパークロレイト( $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{ClO}_4^-$ )等である。

使用する触媒量(スルホネートアニオンもしく

は過塩素酸アニオンの使用量)は、ジビニルベンゼン1モルに対し、0.05~100ミリモルの範囲が好ましい。この範囲外の量でも使用できるが、少量では反応に長時間を要し、また必要以上に多量の触媒を使用した場合には、触媒除去に手間を要するので経済的に不利である。

反応温度は、-20°Cから+150°Cの温度範囲内で任意に選択することができ、反応温度がこの温度範囲から外れた場合には、後述するように側鎖にビニル基を有するポリマー(Ⅴ)が生じ、これは更に橋かけ反応を惹起し、ポリマーは溶剤に不溶性となるので好ましくない。上記より更に好ましい反応温度は+30°Cから+80°Cである。

本発明の反応は、溶媒の存在下で行なうことが好ましい。溶媒は一般にカチオン重合を停止させないものであればよい。溶媒の好ましい具体例としては、ベンゼン、クロロベンゼンのような芳香族化合物、n-ヘキサンのような飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような飽和脂環式炭化水素、あるいはこれらのハ

- 9 -

- 10 -

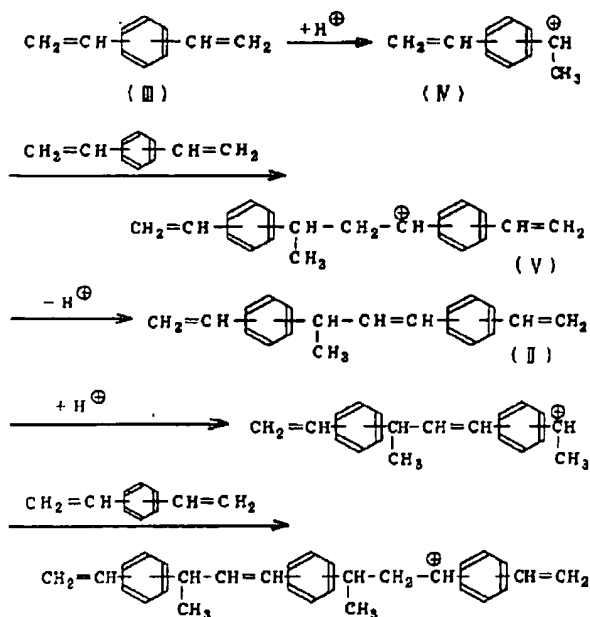
ロゲン化物である四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエタン等である。もちろん本発明に使用し得る溶媒はここに具体的に例示した化合物に限定されるものではない。また、溶媒は二種類以上を混合して用いることもできる。

なお、溶媒の極性に関しては、無極性かまたは極性の低いものが良く、極性の高い溶媒を用いた場合には側鎖にビニル基を有するポリマー(VII)を生成し、橋かけ反応が起こりやすい。

更に本発明の製造方法においては、モノマーであるジビニルベンゼンの濃度が低い方が、式(VIII)のようなポリマーを生じないので、たとえば、溶媒中のジビニルベンゼンを20vol%以下にして使用することが好ましい。

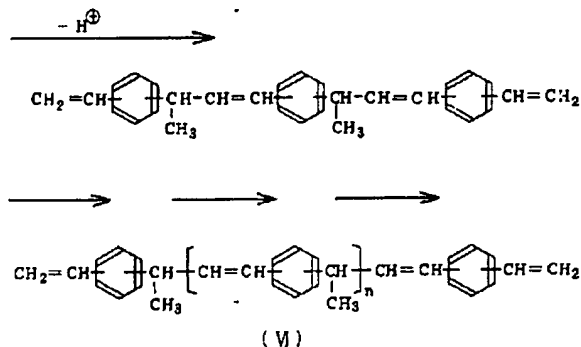
本発明においては、以下に示すように、ジビニルベンゼン(III)をスルホネートアニオンまたは過塩素酸のような酸性触媒の存在下で重合させた場合、従来の方法とは異なり、プロトンの付加と脱離を繰り返しながら、ジビニルベンゼンの2つのビニル基が順次に結合し、その結果、主鎖にフェニ

ル基と二重結合とを含む溶剤可溶性のポリマーもしくはオリゴマー(I)を得ることができる。



- 11 -

- 12 -

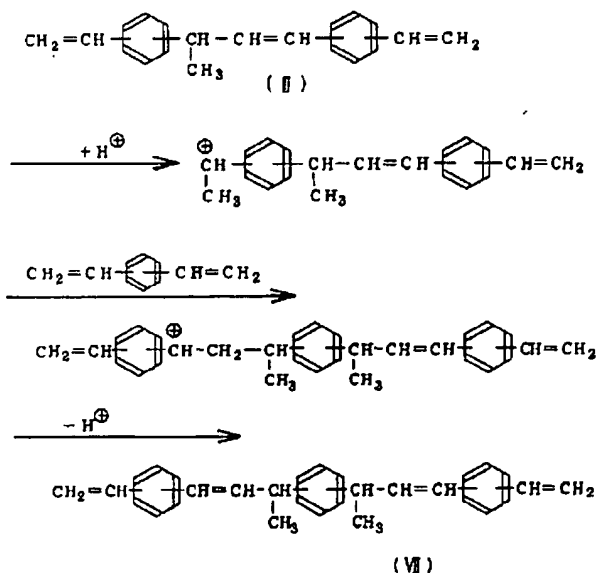


本発明においては、ジビニルベンゼンの酸性触媒によるカチオン重合は、上記反応式に示したように、ジビニルベンゼンモノマー(III)に触媒が作用して、モノマーカチオン(IV)が生成することにより開始する。このモノマーカチオン(IV)にさらにモノマーが付加して二量体カチオン(V)を生成し、これからプロトンが脱離して両末端にビニル基を有する二量体(II)を生成する。更に、二量体(II)の右端または左端のビニル基にプロトンが付加して類似の反応を繰り返して分子量が增加す

- 13 -

る。前記反応式では右端にプロトンが付加して反応が進行する例を示した。この場合は構造式(VI)のポリマーが生成することになる。

また、上式の二量体(II)の左端にプロトンが付加すると、次の反応により三量体(VII)が生成する。



- 14 -

なお、式(Ⅱ)、(Ⅲ)および(Ⅳ)などの前記一般式(Ⅰ)であらわされる本発明のポリマーもしくはオリゴマーにおける内部二重結合、すなわち、末端二重結合以外の二重結合は主としてトランス結合である。

また、ジビニルベンゼンの異性体混合物、たとえば *m*-ジビニルベンゼンと *p*-ジビニルベンゼンとの混合物を重合させると、*p*-ジビニルベンゼンと *m*-ジビニルベンゼンのランダム共重合体を得られる。

従来の塩化アルミニウムなどのカチオン重合触媒を用いてジビニルベンゼンを重合すると、前記モノマーカチオン(Ⅳ)はプロトン脱離をすることなくさらにモノマーに付加するので、前記式(Ⅳ)のように側鎖にビニル基を有するポリマーを生じることになる。ポリマー(Ⅳ)は側鎖にビニル基を持つために橋かけ反応を起こしやすく、溶剤に不溶性になるので好ましくない。

本発明の製造方法は、スルホネートアニオンまたは過塩素酸アニオンの存在下にジビニルベンゼ

ンを重合させるのであるが、前述のように重合温度が $-20^{\circ}\text{C}$ から $+150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を外れるとき、モノマー濃度が高いとき、また極性溶媒を用いるときには、式(Ⅳ)の構造を有するポリマーが生成し、このポリマーは更に橋かけ反応を起すので好ましくない。

なお、本発明のポリジビニルベンゼンは、溶剤可溶性であり、また分子中に活性な二重結合を有する。この性質を利用して、そのまま、もしくは末端二重結合を活性して反応性可塑剤として使用することができ、更に水素添加することにより、分子量の低いものは潤滑油などに用いることができる。

以下に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

乾燥窒素中で市販のジビニルベンゼン(*p*-ジビニルベンゼン 70 重、*m*-ジビニルベンゼン 30 重の混合物)のベンゼン溶液に、過塩素酸アセチル( $\text{CH}_3\text{COClO}_4$ )のベンゼン溶液を加え、ジビニル

- 15 -

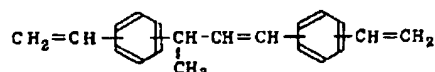
- 16 -

ベンゼン濃度 0.10 モル/ℓ、触媒濃度 0.50 ミリモル/ℓの初期条件で  $70^{\circ}\text{C}$  で反応させた。所定時間後アンモニア性メタノールで反応を停止し、減圧下で  $50^{\circ}\text{C}$  で溶媒及び未反応モノマーを除去した。

上記反応において、反応時間 10 分後の転化率は 30 重であり、また 30 分後の転化率は 95 重であった。転化率 30 重のときの生成物は流動性の良い液体であり、95 重のときの生成物はやや粘稠な液体であった。これらの生成物の分子量分布をゲルパーミューションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。その結果を第 1 図に示す。第 1 図中、(a)は転化率 30 重における生成物についての GPC 曲線であり、同(b)は転化率 95 重における生成物についての GPC 曲線である。

第 1 図に示すように、転化率 30 重における生成物は、ジビニルベンゼンの二量体を 44 重含む平均重合度約 3 のオリゴマーであり、一方、転化率 95 重の生成物は、二量体から分子量約 2000 程度のもので分布を有するオリゴマーであった。生成物の NMR スペクトル分析により、二量体の構造は前

記構造式(Ⅱ)、すなわち



で示されるオリゴマーであり、分子量の大きいオリゴマーは *p*-ジビニルベンゼンと *m*-ジビニルベンゼンがランダムに重合した前記式(Ⅰ)の構造を有することが確認された。(化学シフト(δ)、 $-\text{CH}_3$ : 1.4 ppm,  $\equiv\text{CH}$ : 3.5 ppm,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ : 6.5 ppm,  $=\text{C}_6\text{H}_4$ : 7.2 ppm、末端ビニル基: 5~7 ppm)

また、内部二重結合はいずれもトランス結合であり、二量体および分子量の大きいオリゴマーは共にベンゼン、四塩化炭素などの有機溶剤に可溶であった。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様の反応条件において、ジビニルベンゼン(*p*-体/*m*-体=70/30)を反応させた。モノマーの転化率が 100 重に達した時点で、モノマーを新たに反応系に添加した。モノマーの添加回数を増加するに従い、生成物の分子量は大きくなっ

- 17 -

- 18 -

た。モノマーの添加を4回繰り返して得られた生成物は白色粉末状の固体であつて、ベンゼンもしくは四塩化炭素などの有機溶媒に可溶であつた。第2図にこの生成物のGPC曲線を示す。同曲線に見られるように、生成物の平均分子量は3500であつた。

生成物の構造はNMRスペクトル分析の結果、式(Ⅰ)で示される化合物であることを確認した。

#### 実施例3

実施例1および実施例2ではモノマーとして、市販のジビニルベンゼン(p-およびm-ジビニルベンゼン混合物)を使用した。本実施例では、別途にp-ジビニルベンゼンを合成し、ポリマー(Ⅰ)の合成を行なつた。

実施例1と同様にモノマー濃度 0.10モル/ℓ、反応温度 70°Cで、トリフルオロメタンスルホン酸( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ )を触媒として、30分間反応させた。触媒濃度は1.0ミリモル/ℓであつた。反応開始より30分後の転化率は約98%であり、生成物は実施例1に示したものと殆ど同様の分子量分布を示し、

その化学構造は式(Ⅰ)によって示される化合物であることがNMRスペクトルによって確認された。  
比較例

本発明の基本をなすものは、スチレン等の反応において、スルホネートアニオンまたは過塩素酸アニオンの存在下では、二量体が選択的に生成し、三量体は殆ど生成しないという知見に基づいているのであつて、ジビニルベンゼンは前記の反応式で示したように、プロトンの付加と脱離を繰り返して、ポリマー(Ⅰ)が得られるのである。

従つて、ここでは比較のために、従来からカチオン重合で一般に使用されているハロゲン化金属触媒である三フッ化ホウ素エーテル錯体を触媒として反応をおこなつた。

すなわち、実施例1と同様に、モノマー濃度 0.1モル/ℓ、反応温度 70°Cで、三フッ化ホウ素エーテル錯体(濃度 1.0ミリモル/ℓ)を使用して30分間反応させた。転化率は60%であつた。

生成したポリマーは白色固体であり、前記式(Ⅶ)の構造を有するポリマーが高度に架橋しているも

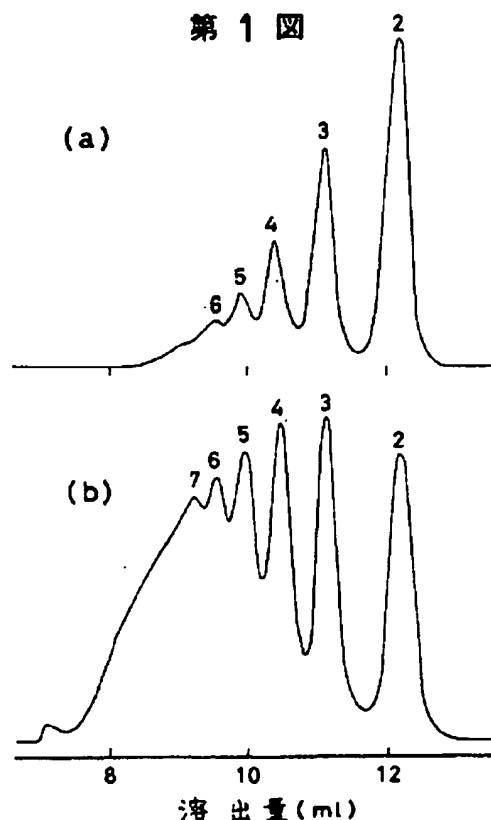
のであるために、ベンゼン、四塩化炭素などの有機溶剤には不溶であつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図(a)および第1図(b)は、それぞれ実施例1の転化率30%および95%における重合生成物の分子量分布を示すGPC曲線であり、曲線の各ピークに付した数字はジビニルベンゼンの重合度を示す。第2図は、横軸に分子量をとり、実施例2における重合生成物の分子量分布を示したGPC曲線である。

特許出願人 東 村 敏 延  
代理人 弁理士 前 島 肇

第1図



## 手 続 補 正 書

昭和54年12月 3日

特許庁長官 川原能雄 殿

## 1. 事件の表示

昭和54年 特許願第 138717号

## 2. 発明の名称

ポリジビニルベンゼンおよびその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

発明者 京都府京都市左京区北白川伊蔵町35  
 氏名(名称) 東村 敏 延

## 4. 代理人

住所 東京都台東区上野7丁目11番7号 川村ビル  
 〒110 電話 03(841)5861  
 氏名 (8303) 弁理士 前 島 繁

## 5. 補正命令の日付 (目録)

## 6. 補正により増加する発明の数 なし

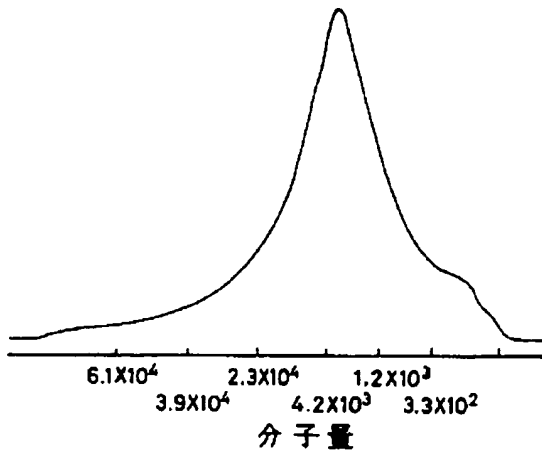
## 7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 8. 補正の内容 別紙の通り



## 第 2 図



特願昭 54-138717号

「ポリジビニルベンゼンおよびその製造方法」

## 補 正 の 内 容

明細書中、発明の詳細な説明の欄を以下の通り  
補正する。

1. 第18頁、下から第12行の「 $\equiv \text{CH}$ 」を「 $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}$ 」と訂正する。
2. 第18頁、下から第11行の「 $=\text{C}_6\text{H}_4$ 」を「フェニル基」と訂正する。

以 上